

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-232400

出 願 人

Applicant(s):

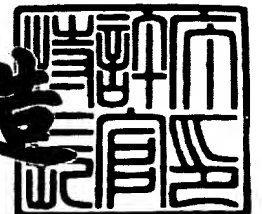
日本特殊陶業株式会社



2001年 5月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3045270

【書類名】 特許願

【整理番号】 P1914

【提出日】 平成12年 7月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 27/00

【発明者】

 【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式
 会社内

 【氏名】 黒木 義昭

【発明者】

 【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式
 会社内

 【氏名】 柳 邦夫

【発明者】

 【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式
 会社内

 【氏名】 馬淵 智裕

【発明者】

 【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式
 会社内

 【氏名】 栗野 真也

【発明者】

 【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式
 会社内

 【氏名】 林 裕之

【特許出願人】

 【識別番号】 000004547

 【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094190

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 清路

【電話番号】 052-682-8361

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019471

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712311

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層型ガスセンサ素子及びこれを備えるガスセンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質体と、基体と、多孔質体とを積層して備える積層型ガスセンサ素子であって、上記基体と上記多孔質体とは、上記固体電解質体よりも積層方向に厚く、且つ該固体電解質体を挟んで対向し、更に各々を構成する体積割合の最も大きいセラミック成分は同一であり、該多孔質体中における該セラミック成分の体積割合 R_2 は、該基体中における該セラミック成分の体積割合 R_1 の 80% 以上であることを特徴とする積層型ガスセンサ素子。

【請求項 2】 上記基体を構成する結晶の平均粒径を a_1 とし、上記多孔質体を構成する結晶の平均粒径を a_2 とした場合に、下記式〔1〕で表される値 A が ± 0.1 以内である請求項 1 記載の積層型ガスセンサ素子。

$$A = (a_1 - a_2) / a_1 \quad [1]$$

【請求項 3】 上記多孔質体の相対密度は 40%～85% である請求項 1 又は 2 に記載の積層型ガスセンサ素子。

【請求項 4】 上記多孔質体の気孔率は 15%～60% である請求項 1 乃至 3 のうちのいずれか 1 項に記載の積層型ガスセンサ素子。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 項に記載の積層型ガスセンサ素子を備えることを特徴とするガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は積層型ガスセンサ素子及びこれを用いたガスセンサに関する。更に詳しくは、多孔質体を備えても積層型ガスセンサ素子自体の反りはほとんど生じることなく、剥がれ及び割れ等を生じない高い耐久性を有する積層型ガスセンサ素子及びこの積層型ガスセンサ素子を備え、排気ガス中における被毒に対して高い耐久性を有するガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

内燃機関等において排ガス中の特定成分を検出したり、その濃度を測定する各種のセンサ（酸素センサ、HCセンサ、NO_xセンサ等）に用いる積層型ガスセンサ素子（以下、単に「素子」という）が知られている。これらの素子においては、被測定ガスと接触する検知電極の被毒を防止する等の目的で、検知電極を覆う多孔質体が形成されることがある。しかし、従来の素子では、このような多孔質体を設けた場合に、素子自体の反りを十分に防止することができなかった。このため、このような反りに起因するクラックを生じることがあった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決するものであり、多孔質体を備える積層型ガスセンサ素子において、積層型センサ素子自体の反りをほとんど生じることなく、剥がれ及び割れ等を生じない高い耐久性を有する積層型ガスセンサ素子を提供することを目的とする。更に、この積層型ガスセンサ素子を備える高い耐久性を有するガスセンサを提供することを目的とする。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本第1発明の積層型ガスセンサ素子は、固体電解質体と、基体と、多孔質体とを積層して備える積層型ガスセンサ素子であって、上記基体と上記多孔質体とは、上記固体電解質体よりも積層方向に厚く、且つ該固体電解質体を挟んで対向し、更に各々を構成する体積割合の最も大きいセラミック成分は同一であり、該多孔質体中における該セラミック成分の体積割合R₂は、該基体中における該セラミック成分の体積割合R₁の80%以上であり、基体と多孔質体との焼成時の焼成収縮率等の挙動差と使用時の熱膨張差を小さく抑えたことを特徴とする積層型ガスセンサ素子。

【 0 0 0 5 】

上記「固体電解質体」は、板状（通常、厚さ50 μ m以上のものをいう）であっても、薄膜状（通常、厚さ50 μ m未満のものをいう）であってもよい。また、その面形状は特に限定されない。また、酸素イオン伝導性を有すればその組成は限定されず、ジルコニア（ZrO₂）系焼結体やLaGaO₃系焼結体、更には

これらの焼結体にハフニウムを含有したもの等を使用できる。この固体電解質体には、固体電解質体に接して形成される層に含有される主要な構成成分を、固体電解質体全体を100質量%とした場合に、50質量%以下（より好ましくは30質量%以下）の割合で含有することが好ましい。これにより固体電解質体と固体電解質体に接して形成される層との密着性が特に高い素子となる。

【0006】

また、この固体電解質体は基準電極と検知電極とを備える。基準電極は、基準ガスと接する電極、酸素ポンプ作用により形成された一定圧力の酸素雰囲気下におかれる電極、又は、被測定ガス中の可燃性ガス成分と接触した場合に検知電極よりも高い電位を示す電極であり、検知電極は、被測定ガスと接触する電極である。この基準電極及び検知電極は、固体電解質体の同一面上に形成されていても、異なる面上に形成されていてもよい。基準電極及び検知電極を構成する成分は特に限定されずPtを主成分として、Au、Ag、Pd、Ir、Ru、Ph等を含含有させることができる。Ptは酸素と固体電解質との反応を良好に仲介できるため好ましい。これら基準電極と検知電極は同一組成であっても、異なる組成であってもよい。

【0007】

上記「基体」は、固体電解質体に直接接して形成されていても、また、固体電解質体との間に他の機能を有する層（例えば、発熱抵抗体を備える基体と、固体電解質体との間に配置され熱膨張を緩和する緩衝層や、基準電極等）を挟んで形成されていてもよい。更に、基体には、外部からの電力供給により発熱し、固体電解質体を活性化させることができる発熱抵抗体が埋設されていてもよい。

【0008】

また、この基体の相対密度は97%以上（より好ましくは98%以上、更に好ましくは98～100%）であることが好ましい。相対密度が95%未満であると素子の十分な機械的強度を得難くなる傾向にある。尚、相対密度は、予め元素分析より組成を求め、この組成から算出した理論密度を ρ_1 とし、アルキメデス法により測定した実密度を ρ_2 とした場合に、下記式〔2〕により算出される割合D（%）である。

$$D(\%) = \{\rho_2 / \rho_1\} \times 100 \quad [2]$$

【0009】

一方、上記「多孔質体」は、通常、固体電解質体及び検知電極と直接接して形成されている。また、多孔質体は（１）被測定ガスに接触する検知電極がSi、P及びPb等や、これらの化合物等により被毒されることを防止する機能、（２）積層型ガスセンサ素子の使用時に水滴の付着により割れることを防止する機能、及び（３）多孔質体内を被測定ガスが通過することにより、被測定ガスを構成する成分ガスを平衡化する機能、の（１）～（３）の機能を有する層である。

【0010】

この多孔質体は、第３発明のように、相対密度が４０～８５％（より好ましくは５０～７５％）であることが好ましい。相対密度が４０％未満であると、十分な被毒防止効果が得られ難い傾向にあり、特に微粒子状のケイ素酸化物に対する耐被毒性が十分に確保できない場合がある。一方、８５％を超えると被測定ガスが検知電極表面に到達するまでに時間がかかり、正確な測定が行い難くなる傾向にあり、特に、鉛等の比較的粒子の大きな状態で排気ガス中に含有される被毒物質に対する耐被毒性が目詰まり等により十分に得られ難くなる傾向にある。

【0011】

また、第４発明のように、気孔率は１５～６０％（より好ましくは２５～５０％）であることが好ましい。気孔率が１５％未満であると被測定ガスが検知電極表面に到達するまでの時間がかかり、正確な測定及び排ガス制御が行い難くなる傾向にあり、特に、鉛等の比較的粒子の大きな状態で排気ガス中に含有される被毒物質に対する耐被毒性が十分に得られ難くなる傾向にある。一方、６５％を超えると十分な被毒防止効果が得られ難い傾向にあり、特に微粒子状のケイ素酸化物に対する耐被毒性が十分に確保できない場合がある。尚、気孔率は、多孔質体の見掛け体積（気孔体積を含む） V と、空気中における質量 m_1 と、水中に浸漬しただけの質量 m_2 と、水中に浸漬後十分に気孔に水を含ませた（真空脱泡、沸騰脱泡等による）質量 m_3 と、を用いて、下記式〔３〕により算出した割合 P である。

$$P(\%) = \{(m_3 - m_1) / (m_3 - m_2)\} \times 100 \quad [3]$$

【 0 0 1 2 】

これら基体と多孔質体とは、各々固体電解質体よりも積層方向に厚くなるように形成されている。これにより素子に反りが生じることを効果的に抑制することができる。これら基体及び多孔質体の各々の平均厚さは、固体電解質体の平均厚さの 1.5 ～ 2.0 倍以上であることが好ましい。1.5 倍未満であると素子に反りを生じ易くなる傾向にあり、過度に厚い場合は、多孔質体にあってはその厚さが過度に大きくなるためガスセンサとして正確な測定が行い難くなる場合がある。尚、平均厚さとは積層方向の異なる 5 ヶ所以上の平均値である。また、基体と多孔質体は各々同じ厚さであっても、異なる厚さであってもよい。

更に、上記「対向」とは、基体と多孔質体とが積層方向に向き合って形成されていることを示している。但し、同じ形状で形成されていたり、基体及び多孔質体が各々同じ長さで全面にわたって対向している必要は必ずしもない。

【 0 0 1 3 】

また、基体及び多孔質体を構成する成分は特に限定されないが、最も大きい体積割合で含有されるセラミック成分（例えば、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等の酸化物）は同一である。このセラミック成分は、体積割合が大きい順に 2 種が同じであることがより好ましい。

また、体積割合が最も大きいセラミック成分の多孔質体中における体積割合 R_2 は、基体中における体積割合 R_1 の 80 % 以上である。この割合は 90 % 以上であることがより好ましく、95 % 以上であることが特に好ましい。この割合が 80 % 未満であると素子の反りを十分に防止し難くなる傾向にある。更に、この最も大きい体積割合で含有されるセラミック成分は基体中において 80 体積 % 以上（より好ましくは 90 % 以上、更に好ましくは 95 % 以上）含有されることが好ましい。

尚、セラミック成分の体積割合は、基体を切断した断面を鏡面研磨し、この面を X 線光電子分光法（XPS）を用いて分析することにより測定できる。

【 0 0 1 4 】

更に、この各々に最も大きい体積割合で含有されるセラミック成分からなる結晶の多孔質体中における体積割合 R_2' は、このセラミック成分からなる結晶の

基体中における体積割合 $R1'$ の 60% 以上（より好ましくは 70% 以上、更に好ましくは 80% 以上）であることが好ましい。

【0015】

上記のように基体を構成するセラミック成分は特に限定されないが、アルミナ及び／又はジルコニアを主成分とすることができ、更に、アルミナ又はジルコニアから構成することができる。中でも、アルミナを少なくとも含有することが好ましい。また、基体全体を 100 体積%とした場合にアルミナは 70 体積%以上（より好ましくは 80 体積%以上）含有することがより好ましい。更には、この基体は温度 900℃において固体電解質体と比較して 100 倍以上の絶縁性を有することが特に好ましい。

【0016】

本第 1 発明の素子は、第 2 発明のように、基体を構成する結晶の平均粒径を a_1 とし、多孔質体を構成する結晶の平均粒径を a_2 とした場合に、上記式〔1〕で表される値 A が ± 0.1 以内（更に好ましくは ± 0.05 以内、特に好ましくは ± 0.03 以内）であることが好ましい。この A が ± 0.1 を超える場合は、素子の反りを十分に防止できないことがある。

尚、平均粒径 a_1 及び a_2 は、各々基体又は多孔質体の断面を鏡面研磨した試験片の電子顕微鏡写真を撮影し、得られた電子顕微鏡写真において各結晶の各々を内接する長方形を想定した場合に、この長方形の長辺と短辺との和の平均を各結晶の粒径とし、更に、この電子顕微鏡写真上の実寸法における $30\mu\text{m}$ 四方に含まれる全結晶において同様にして算出した粒径の平均値であるものとする。

【0017】

このように積層型ガスセンサ素子が、本第 1 発明の構成、更には本第 2 発明の構成を有することにより、反りの少ない素子とすることができ、ひいてはそれらに起因するクラックの発生を大幅に抑制することができる。

尚、本第 1 発明から第 4 発明における反りとは、図 3 (i) 及び (ii) に示すように素子が内接する直方体を想定した場合の直方体の高さを d_1 とし、比較的歪みの少ない素子の幅方向における直方体の高さを d_2 とした場合の $d_1 - d_2$ が $200\mu\text{m}$ 以上である場合に、反りを生じているものとするができる（

尚、上記の直方体の長さ d_3 は通常 3.7.5 mm であるものとする)。この $d_1 - d_2$ が $600 \mu m$ を超えると焼成時や使用時に割れ及びクラックを生じ易くなる傾向にある。

【0018】

本第5発明のガスセンサは、第1発明乃至第4発明のうちのいずれかに記載の積層型ガスセンサ素子を備えることを特徴とする。

ガスセンサ2の形態は特に限定されないが、例えば、主体金具21内に、素子1を配設し、前方側に配置される検知部を排気管内等に突出するように、主体金具21の外表面に形成された主体金具ねじ部211により螺設し、被測定ガスに曝して使用することができる（図2参照）。

このようなガスセンサは、素子の割れ及びクラックに起因する不具合の発生が特に少ないため高い耐久性を備える。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、実施例、図1及び図2を用いて本発明を更に詳しく説明する。

〔1〕素子の製造

以下の製造方法では、解かり易さのために素子1個の大きさのシートに各パターンを印刷し、積層するかのように説明するが、実際の工程においては、複数個の素子を製造することができる大きさのグリーンシートに所要個数分の印刷を施し、積層した後、素子形状の未焼成積層体を切り出し、これらを脱脂し、焼成して素子を製造した。

【0020】

（1）基体用未焼成シートの作製

アルミナ粉末（純度99.99%以上、平均粒径 $0.3 \mu m$ ）100質量部（以下単に「部」という。）と、ブチラル樹脂14部とジブチルフタレート7部を配合し、トルエン及びメチルエチルケトンとからなる混合溶媒を用いて混合し、スラリーとした後、ドクターブレード法により、第1基体用未焼成シート及び第2基体用未焼成シートを作製した。その後、第1基体用未焼成シートには所定の位置にスルーホール111aとなる孔を形成した。この第1基体用未焼成シ-

トは厚さ 0. 4 5 m m、長さ 5 c m、幅 4. 5 m m であり、焼成後は第 1 基体 1 1 a となる。一方、第 2 基体用未焼成シートは厚さ 0. 2 5 m m、長さ 5 c m、幅 4. 5 m m であり、焼成後は第 2 基体 1 1 b となる。

【 0 0 2 1 】

(2) ヒータパターンの形成

アルミナ粉末（純度 9 9 . 9 9 % 以上、平均粒径 0 . 3 μ m）4 部と白金粉末 1 0 0 部を配合し、バインダを 6 部、ジブチルフタレート 2 5 部を加えて調合した導電層用ペーストを、第 1 基体用未焼成シート（焼成後、第 1 基体 1 1 a）の一方の面に発熱部パターン（焼成後、発熱部 1 2 1）を印刷・乾燥させ、その後、ヒータリードパターン（焼成後、ヒータリード部 1 2 2）を印刷・乾燥させ、ヒータパターン（焼成後、発熱抵抗体 1 2）を形成した。次いで、基体用第 1 未焼成シートの基端付近に発熱抵抗体 1 2 の導通を図るスルーホール 1 1 1 a に対応する裏面に発熱抵抗体用端子パターン（焼成後、発熱抵抗体用端子 1 9 a）を印刷・乾燥させた。その後、ヒータパターン上から第 2 基体用未焼成シート（焼成後、基体の上半分）を積層し、圧着接合した。

【 0 0 2 2 】

(3) 緩衝層パターンの形成

(2) で作製したセラミック積層体の第 2 基体用未焼成シート上に、アルミナ 8 0 部、ジルコニア 2 0 部を配合した緩衝層用ペーストを用いて、緩衝層パターン（焼成後、緩衝層 1 3）を 4 0 \pm 1 0 μ の厚さに印刷・乾燥させた。

(4) 基準電極パターンの形成

(3) で形成した緩衝層パターン上に、(2) で用いた導電層用ペーストを用いて、基準電極部パターン（焼成後、基準電極部 1 4 1 a）及び基準電極リード部パターン（焼成後、基準電極リード部 1 4 2 a）からなる基準電極パターン（焼成後、基準電極 1 4 a）を 2 0 μ m \pm 1 0 の厚さに印刷・乾燥させた。

【 0 0 2 3 】

(5) 固体電解質体パターンの形成

ジルコニア粉末（純度 9 9 . 9 % 以上、平均粒径 0 . 3 μ m）5 0 部とアルミナ粉末（純度 9 9 . 9 9 % 以上、平均粒径 0 . 3 m m）5 0 部、ブチルカルビト

ール 3 3、3 部、ジブチルフタレート 0、8 部、分散剤 0、5 部及びバインダ 2 0 部に所要量のアセトンを加えて、4 時間混合した後、アセトンを蒸発させて、固体電解質体用ペーストを調合した。

この固体電解質体用ペーストを基準電極部パターンを覆うように長さ方向に 1 3 mm、厚さ $25 \pm 10 \mu\text{m}$ に印刷・乾燥させ、固体電解質層体パターン（焼成後、固体電解質体 1 5）を形成した。

【0 0 2 4】

（6）絶縁層パターンの形成

（1）で作製した未焼成シートにブチルカルビトール 5 0 部に所要量のアセトンを加えて溶解させ、4 時間混合した後、アセトンを蒸発させて、絶縁層用ペーストを調合した。この絶縁層用ペーストを緩衝層パターン上であり、固体電解質体パターンが印刷されていない部分に $25 \pm 10 \mu\text{m}$ の厚さで印刷・乾燥させ、絶縁層パターン（焼成後、絶縁層 1 6）を形成した。但し、スルーホール 1 6 1 にあたる部分には印刷していない。

【0 0 2 5】

（7）検知電極パターンの形成

（5）及び（6）で形成した固体電解質体パターンと絶縁層パターンの上に、（2）で調合した導電層用ペーストを用いて、検知電極部パターン（焼成後、検知電極部 1 4 1 b）及び検知電極リード部パターン（焼成後、検知電極リード部 1 4 2 b）からなる検知電極パターン（焼成後、検知電極 1 4 b）を $20 \pm 10 \mu\text{m}$ の厚さに印刷・乾燥させた。

【0 0 2 6】

（8）補強層用未焼成シートの作製及び積層

（1）と同様な原料及び配合割合にて調合したスラリーを用いてドクターブレード法により、第 1 補強層用未焼成シート及び第 2 補強層用未焼成シートを作製した。第 1 補強層用未焼成シートは厚さ 0、2 5 mm、長さ 3、5 cm であり、焼成後第 1 補強層 1 8 a となり、基端部にはスルーホール 1 8 1 a が形成されている。第 2 補強層用未焼成シートは、厚さ 0、4 mm、長さ 3、5 cm であり、焼成後、第 2 補強層 1 8 b となり、基端部にはスルーホール 1 8 1 b が形成され

ている。

その後、第1補強層用未焼成シートを(7)で形成した検知電極パターンの電極リード部パターンを覆うように積層し、その後、更に、第2補強層用未焼成シートを、第1補強層用未焼成シート上に積層した。

【0027】

(9) 電極端子用パターンの形成

(2)で調合した導電性ペーストを用いて、基準電極及び検知電極の各々と信号の入出力を行う電極端子用パターン(焼成後、電極端子19b)を、スルーホール181bに対応する位置に印刷・乾燥させた。

(10) 多孔質体用未焼成シートの作製及び積層

(1)と同様に、アルミナ粉末(純度99.99%以上、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)100部と、カーボン粉末(真球状粒子、平均粒径 $7.5\mu\text{m}$)30部、ブチラール樹脂12部とジブチルフタレート6部を配合し、トルエン及びメチルエチルケトンとからなる混合溶媒を用いて混合し、スラリーとした後、ドクターブレード法により厚さ $450\mu\text{m}$ に成形後、長さ10mm、幅4.5mmに切り出して多孔質体用未焼成シートを作製した。

得られた多孔質体用未焼成シート(焼成後、多孔質体17)を(7)で形成した検知電極部パターンを覆うように積層した。

【0028】

尚、この多孔質体用未焼成シートの作製にあたっては、基体用セラミック原料粉末(ここではアルミナのみ)の表面積あたりの基体用バインダの質量を $B1(g/cm^2)$ とし、多孔質体用セラミック原料粉末の表面積あたりの多孔質体用バインダ(ここではブチラール樹脂)の質量を $B2(g/cm^2)$ とした場合に、下記式〔4〕で表される値 X が ± 0.1 以内となるように多孔質体用未焼成シートを作製するためのペーストを調合した。

$$X = (B1 - B2) / B1 \quad [4]$$

このようにペーストを調整することにより、セラミック原料粉末の比表面あたりのバインダの量が第1及び第2基体用未焼成シートと、多孔質体用未焼成シートではほぼ等しくすることができ、焼成時の収縮率の差を1200~150

0℃の範囲において常に7%以下に保つことができる。

【0029】

(11) 脱脂及び焼成

(1)～(10)で得られた積層体を、大気雰囲気において、室温から420℃まで昇温速度10℃/時間で昇温させ、2時間保持し、有機バインダーの脱脂処理を行った。その後、大気雰囲気において、1100℃まで昇温速度100℃/時間で昇温させ、更に、1520℃まで昇温速度60℃/時間で昇温させ、1時間保持し焼成を行い、素子1を得た。

【0030】

[2] 基体と多孔質体との性状を変化させた素子の製造

[1]における(1)～(10)の工程のうち(1)及び(10)において配合するアルミナ粉末とジルコニア粉末の配合割合と、これらの粒径を変化させることにより、基体と多孔質体とに体積割合で最も多く含有されるセラミック成分の体積割合及び結晶の平均粒径が異なる素子を各々300個ずつ実験例1～24として作製した。得られた素子から5本の素子を実験例として取り出し、5本の素子のR1、R2及びR2/R1を算出し、各々の平均値を算出し、表1及び表2に示した。更に、無作為に取り出した1本の素子について電子顕微鏡を撮影し、この画像よりa1、a2、 $(a1 - a2) / a1$ を算出し、表1及び表2に併記した。

【0031】

【表 1】

表 1

実験例	基体 多孔質体 主成分	体積割合 (体積%)			平均粒径 (μm)			焼成後 反り (μm)	焼成後 剥がれ 割れ	冷熱 サイクル 試験後 クラック
		R1 (基体中)	R2 (多孔質体中)	R2/R1	a1 (基体)	a2 (多孔質体)	(a1-a2)/a1			
1	アルミナ	99.99	99.99	100	3.9	3.9	0.00	0.05	0/300	0/300
2		99.99	99.99	100	4.1	3.2	** 0.22	-0.8	0/300	53/300
3		99.99	99.99	100	4.0	4.1	-0.02	0.1	0/300	0/300
4		99.99	99.99	100	4.1	4.4	-0.07	0.4	0/300	0/300
5		99.99	99.99	100	3.9	4.4	** -0.13	0.7	0/300	3/300
6		99.99	90	90	4.1	3.9	0.05	-0.2	0/300	0/300
7		99.99	80	80	4.0	4.0	0.00	-0.3	0/300	0/300
* 8		99.99	75	* 75	3.9	3.8	0.03	-0.4	9/300	30/291
* 9		99.99	70	* 70	4.1	3.9	0.05	-0.6	34/300	107/266
10		90	90	100	4.2	3.9	0.07	0.1	0/300	0/300
11		80	80	100	3.8	4.1	-0.08	0.1	0/300	0/300
12		70	70	100	3.9	4.0	-0.03	0.05	0/300	0/300

* は第 1 発明の範囲外であることを示し、** は第 2 発明の範囲外であることを

特 2 0 0 0 - 2 3 2 4 0 0

を示す。

【 0 0 3 2 】

【表 2】

表 2

実験例	基体 多孔質体 主成分	体積割合 (体積%)			平均粒径 (μm)			焼成後 反り (μm)	焼成後 剥がれ 割れ	冷熱 サイクル 試験後 クラック
		R1 (基体中)	R2 (多孔質体中)	R2/R1	a1 (基体)	a2 (多孔質体)	(a1-a2)/a1			
13	アルミナ	60	60	100	4.1	3.8	0.07	0.2	0/300	0/300
14		80	80	100	4.2	4.1	0.02	-0.1	0/300	0/300
15		80	70	87.5	3.9	4.0	-0.03	-0.2	0/300	0/300
16		80	65	81.3	4.0	3.9	0.03	-0.3	0/300	0/300
*17		80	60	*75.0	4.1	3.8	0.07	-0.5	0/300	4/300
*18		80	50	*62.5	4.1	3.9	0.05	-1.1	52/300	241/248
19	シリコーン	95	95	100	2.1	2.0	0.05	0.05	0/300	0/300
20		95	90	94.7	2.0	1.9	0.05	-0.1	0/300	0/300
21		95	80	84.2	1.8	1.9	-0.06	-0.2	0/300	0/300
*22		95	70	*73.7	1.9	2.0	-0.05	-0.4	5/300	21/295
*23		95	60	*63.2	2.0	2.1	-0.05	-1	17/300	47/283
*24		95	50	*52.6	2.1	1.9	0.10	-2	49/300	126/251

* は第 1 発明の範囲外であることを示し、** は第 2 発明の範囲外であること

を示す。

【 0 0 3 3 】

〔 3 〕 反りの測定並びに剥がれ及び割れの評価

〔 1 〕 及び 〔 2 〕 で得られた素子から無作為に取り出した 5 本の素子の反りを焼成直後に d 1 - d 2 { 図 3 (i) 及び (i i) 参照 } の平均値として算出し、表 1 及び表 2 に併記した。更に、これら 5 本の素子の多孔質体を上に向けた時の反りの方向により、下方向に凸となるものは +、上方向に凸となるものは - を、d 1 - d 2 に付して { 図 3 (i i i) 及び (i v) 参照 } 表 1 及び表 2 に併記した。

また、実験例 1 ~ 2 4 として得られた 3 0 0 本の素子全部を水溶性の赤色インク原液中にて真空浸透を 1 0 分間行った後、水洗し、素子に剥がれ及びクラックが生じているかを確認した。この結果を表 1 及び表 2 に併記する。

【 0 0 3 4 】

〔 4 〕 冷熱サイクル耐久試験

〔 1 〕 及び 〔 2 〕 で得られた実験例 1 ~ 2 4 の素子から焼成後に剥がれ及び割れを生じている素子を除いた全ての素子を用いて、発熱抵抗体に 1 6 V の電圧を印加し、固体電解質体の温度が約 1 0 0 0 ° C に達するまで加熱し、その後、電圧の印加を停止し、固体電解質体の温度が室温になるまで放置するという熱サイクル試験を 1 0 サイクル繰り返した。その後、〔 3 〕 と同様にして素子に剥がれ及びクラックが生じているかを確認し、その結果を表 1 及び表 2 に併記した。

【 0 0 3 5 】

〔 5 〕 多孔質体の相対密度及び気孔率による耐被毒性の評価

〔 1 〕 の (1 0) のカーボン粉末量を変化させたこと以外は、〔 1 〕 と同様にして素子を実験例 2 5 ~ 3 2 として作製し、表 3 に示す相対密度及び気孔率を呈する素子を得た。その後、暖気した 1 8 0 0 c c のエンジンの排気系に得られた素子を組み付けた酸素センサ設置し、空燃費を 3 秒間ずつリッチとリーンに変化させた場合の応答の速さを評価した。更に、1 リットルあたりに鉛を 2 c c 含有するガソリンと、1 リットルあたりにケイ素を 0 . 1 2 c c 含有するガソリンの 2 種類を用いて、各々のガソリンにより 5 0 時間づつエンジンを運転させ、5 0

時間経過時の酸素センサの応答の速さを評価した。その結果を表3に示す。尚、この評価においては発熱抵抗体には14Vの電圧を印加し、固体電解質体の温度が700℃となるように制御した。

【0036】

【表3】

表3

実験例	相対密度 (%)	気孔率 (%)	応答の速さ		
			初期	鉛含有 ガソリン 運転後	ケイ素含有 ガソリン 運転後
*25	*28	*72	◎	◎	×
*26	*34	*66	◎	◎	×
27	41	59	◎	◎	○
28	53	47	◎	◎	○
29	59	41	◎	○	◎
30	61	39	◎	○	◎
31	79	21	◎	×	○
*32	*87	*13	△	×	△

表3における◎は0.75秒以内に、○は1.25秒以内に、△は1.75～2秒以内に、×は2秒を超えて、各々応答が得られたことを示す。尚、*は第3

発明又は第4発明の範囲外であることを示す。

【0037】

表1及び表2より、実験例8、9、16、17、22、23及び24を除く本第1発明の積層型ガスセンサ素子では、実験例5で僅かに300個中に3個の素子に冷熱サイクルに供した後に割れが認められたが、他は各々の実験例において300個の素子全てにおいて焼成直後にも、冷熱サイクル後にも剥がれ及び割れは認められず、優れた耐久性を有する素子が得られたことが分かる。

また、表3より、相対密度が41～79%であり、気孔率が21～59%であるいずれの実験例においても高い耐久性を示す素子が得られていることが分かる。尚、表3の結果より実験例1及び2では微細なガス状の SiO_2 に対して耐久性が十分でないことが分かった。また、実験例31では比較的大きい被毒物質に対して十分な耐久性を発揮できないことが分かった。また、実験例32では気孔率が小さ過ぎるために初期応答性においても十分な応答が得られないことが分かった。

即ち、本第1発明及び本第2の発明の構成を有し、更に本第3発明及び本第4発明の構成を有することにより、十分な応答性と、高い耐久性とを備える素子を得られることが分かる。

【0038】

尚、本発明の素子は概してその長さが37.5mmであり、図1における素子の多孔質体の後端側（後端とは長さ方向において多孔質体が形成されていない一端）から後端に向かって29.2mm付近からはガスセンサの主体金具内に配設される固定具に固定されて使用される。このため、被測定ガスに曝されることはなく、また、使用時に反りが生じることもほとんどない。

【0039】

【発明の効果】

本第1発明によると、多孔質体を備えても、反りが無いため、使用時に剥がれ及びクラック等を生ずることがほとんど無く、高い耐久性を有する素子を得ることができる。第5発明によると、高い耐久性を備えるガスセンサを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の素子の分解斜視図である。

【図 2】

本発明のガスセンサの断面図である。

【図 3】

(i) は d 1、(i i) は d 2 を説明する模式図であり、(i i i) 及び (i v) は素子の反りの方向を説明する模式図である。

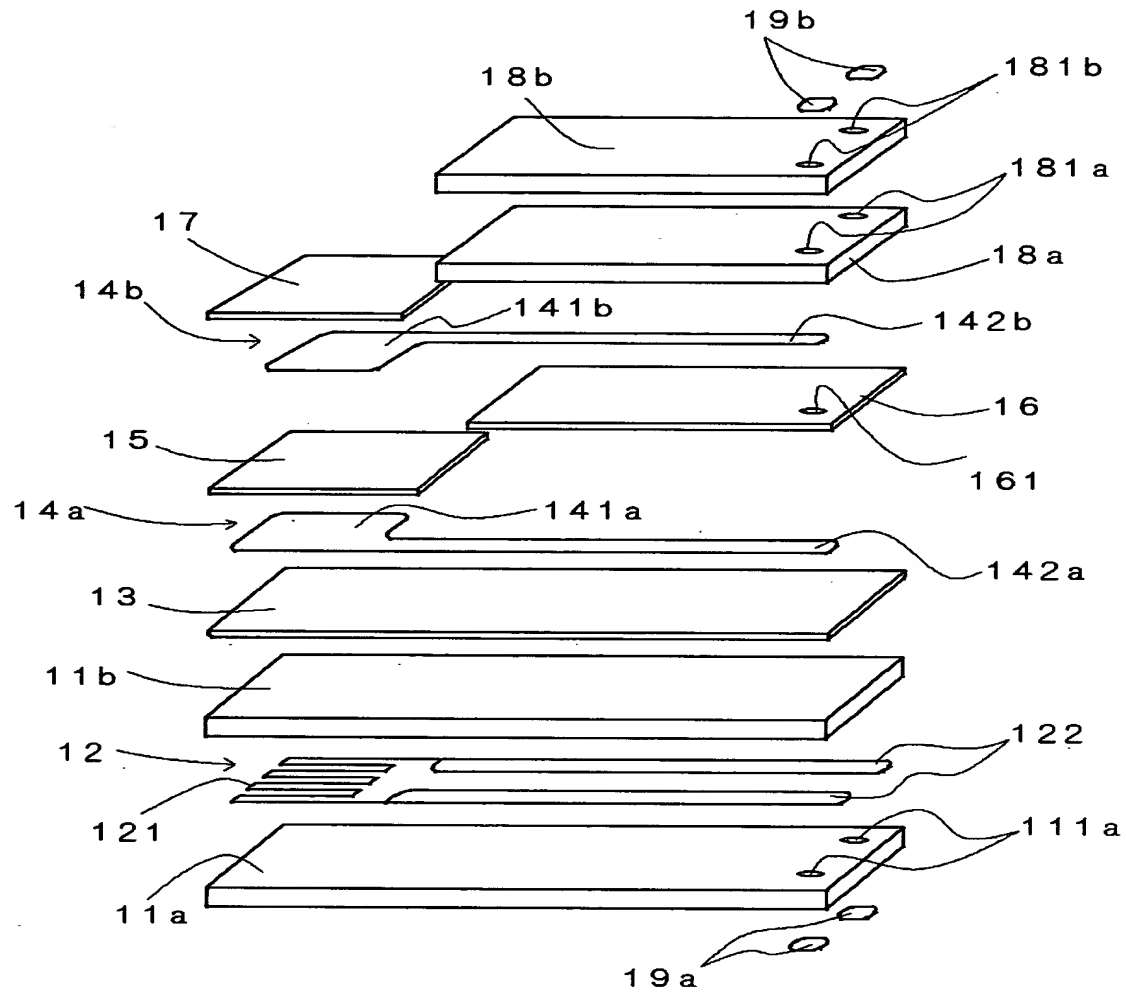
【符号の説明】

1 ; ガスセンサ素子、1 1 a ; 第 1 基体、1 1 b ; 第 2 基体、1 1 1 a ; スルーホール、1 2 ; 発熱抵抗体、1 2 1 ; 発熱部、1 2 2 ; ヒータリード部、1 3 ; 緩衝層、1 4 a ; 基準電極、1 4 b ; 検知電極、1 5 ; 固体電解質層、1 6 ; 絶縁層、1 7 ; 多孔質体、1 8 a ; 第 1 補強層、1 8 b ; 第 2 補強層、2 ; ガスセンサ、2 1 ; 主体金具、2 1 1 ; 主体金具ねじ部。

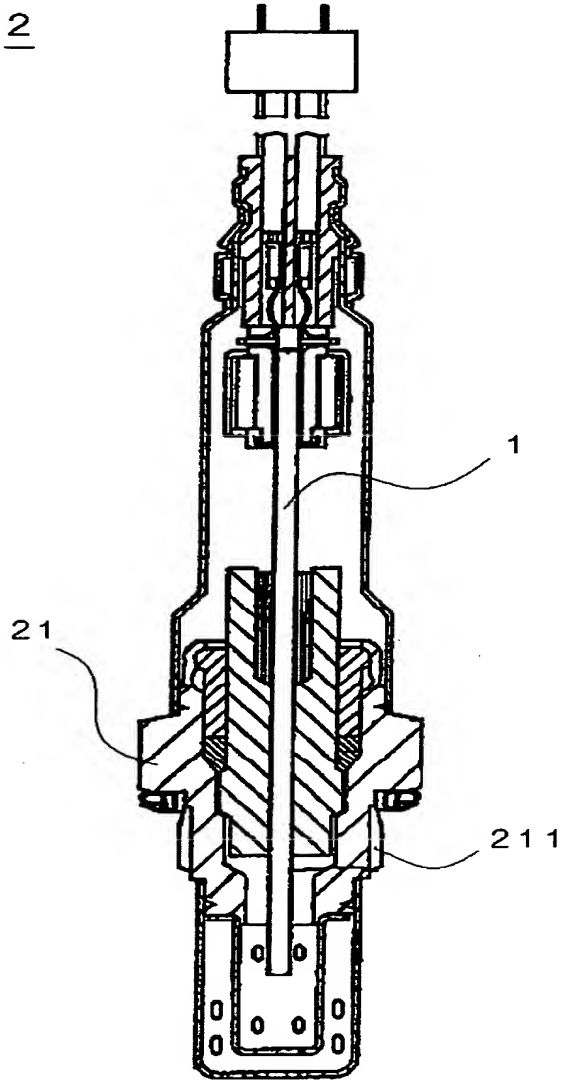
【書類名】

図面

【図1】

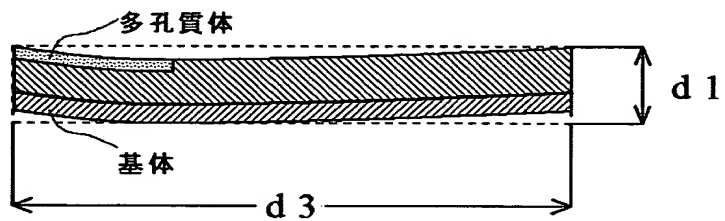


【図 2】

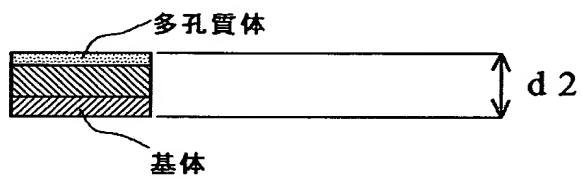


【図 3】

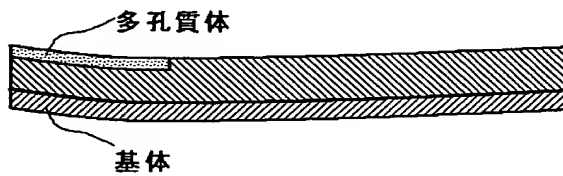
(i) 長さ方向



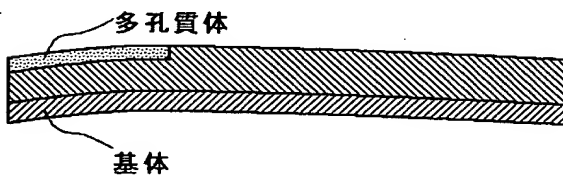
(ii) 幅方向



(iii) 反りの向き +



(iv) 反りの向き -



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 積層型ガスセンサ素子自体の反りの発生が非常に少なく、使用時に剥がれ、クラック等をほとんど発生せず、高い耐久性を備える積層型ガスセンサ素子、及び、この積層型ガスセンサ素子を備える高い耐久性を備えるガスセンサを提供する。

【解決手段】 アルミナ粉末、ジルコニア粉末、バインダ樹脂、溶剤を用いてスラリーを調合し、ドクターブレード法により、基体用未焼成シートを作製する。一方、同様なセラミック原料粉末を用い、セラミック原料粉末の単位表面積あたりのバインダ量が同じである保護層用未焼成シートを作製する。固体電解質体用未焼成体を挟んで、一方側に、焼成後緻密であり絶縁性の基体となる、上記基体用未焼成シートを積層し、他方側に、焼成後多孔質であり絶縁性の保護層となる上記保護層用未焼成シートを積層し、得られた積層体を一体に焼成する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004547]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

氏 名 日本特殊陶業株式会社